Zur Kenntnis

des

p-Oxy-m-nitrobenzylchlorids.

Inaugural-Dissertation

einer

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Christoph Hohmann

aus Mainz.

ROSTOCK.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1903.

Referent: Herr Professor Dr. **R. Stoermer.**

Meinen lieben Eltern

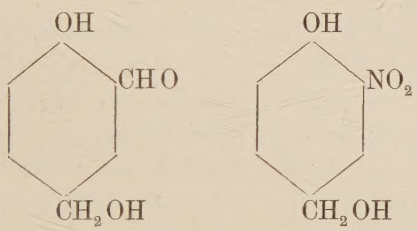
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549203_0052

Einleitung.

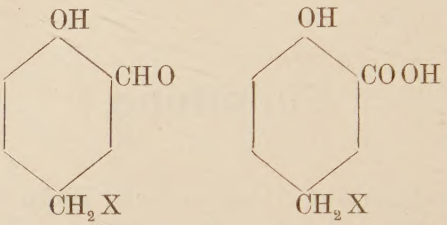
Nach einem von Stoermer und Behn[1] gefundenen Verfahren lassen sich bei Anwendung von Formaldehyd und konzentrierter Salzsäure als Kondensationsmittel aus einigen Phenolen mit orthoständigen, negativen Substituenten aromatische p-Oxyalkohole erhalten, so vor allem aus Salicylaldehyd und aus Orthonitrophenol der p-Oxy-m-aldehydo- bezw. p-Oxy-m-nitrobenzylalkohol:



Dabei entstehen als Zwischenprodukte intermediär Halogen-Verbindungen, die isolierbar sind, wenn sie aus nicht hydrolisierenden Lösungsmitteln krystallisiert werden. Andernfalls können sie indirekt wieder aus den Alkoholen durch Einleiten von Salzsäure hergestellt werden. Dieselben sind teils identisch, teils analog mit den von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld in einer Reihe von Patentschriften[2] beschriebenen Verbindungen, welche durch Einwirkung von Halogenmethyl-

[1] Inaugural-Dissert. Rostock 1902 und B. 34. 2455.
[2] D. R. P. Nr. 113 723 und 114 194.

alkoholen (dargestellt durch Einleiten von Halogenwasserstoffsäuren in wässrige Formaldehydlösung) auf aromatische Oxyalkohole und Oxycarbonsäuren entstehen. Aus Salicylaldehyd und Salicylsäure erhält man auf diese Weise die Körper:



Als wesentlicher Unterschied zwischen beiden Methoden erscheint der, dass nach der Vorschrift von Bayer & Co. auch p-substituierte Phenole, wie Vanillin, p-Oxybenzoësäure, der Überführung in CH_2Cl-Derivate zugänglich sind, während dies nach dem ersteren Verfahren auf keine Weise gelang.

Gemeinsam ist allen diesen Verbindungen die überaus leichte Beweglichkeit der Halogenatome. Dies und auch das sonstige chemische Verhalten der Körper lassen vermuten, dass sie zu den Pseudophenolen gehören, welche Körperklasse von Auwers und seinen Schülern eingehend untersucht worden ist.[1] Dieselben entstehen meist durch energisches Bromieren von Phenolen, z. B. des Saliygenins, des p-Oxybenzylalkohols, des Pseudocumenols, des o- und p-Oxypseudocumylalkohols, sowie des Mesitylens und des a-Metaxylenols etc., ferner verschiedener Substitutionsprodukte dieser Verbindungen. Sie sind eigentümliche Körper, die sich durch besondere Reaktionsfähigkeit auszeichnen, dabei aber keinen Phenolcharakter mehr besitzen, sondern alkaliunlöslich sind.

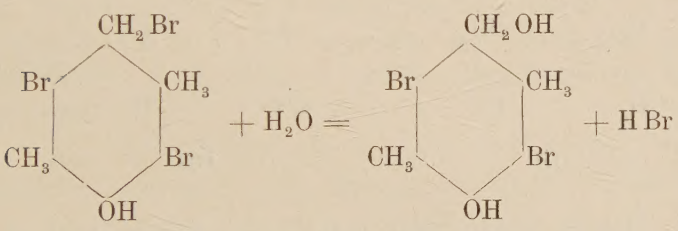
Durch Untersuchungen von Auwers und Huber[2] ist für das p-Oxy-m-aldehydobenzylchlorid bereits die Ähnlich-

[1] A. 301. 203. A. 302. 76 u. f.

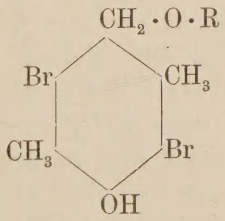
[2] B. 35. 124.

keit mit den genannten Phenolbromiden nachgewiesen. Auf Veranlassung des Herrn Professor Stoermer wurden nun in vorliegender Arbeit zunächst mit dem nach obiger Methode erhaltenen p-Oxy-m-nitrobenzylchlorid ähnliche Versuche in dieser Richtung angestellt, und es konnte auch bei diesem Körper im wesentlichen dieselbe Reaktionsfähigkeit konstatiert werden.

Charakteristisch für die Phenolbromide ist, wie schon erwähnt, die Beweglichkeit des Halogenatoms, das schon in der Kälte mit der grössten Leichtigkeit gegen die Reste des Wassers, der Alkohole, organischer Säuren, Basen u. s. w. ausgetauscht wird. Die bei diesen Reaktionen gebildeten Körper sind im Gegensatz zu den Ausgangssubstanzen meist alkalilösliche Verbindungen von echtem Phenolcharakter. So liefert z. B. das Tribromderivat des Pseudocumenols[1] mit Aceton und Wasser schon in der Kälte Dibrom-p-xylo-p-oxybenzylalkohol:



und mit Alkoholen die Alkyläther desselben:

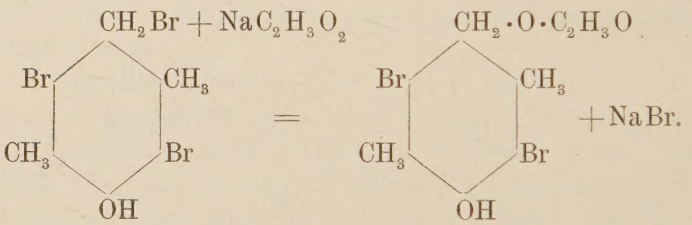


Ähnlich verhält sich das Halogenmethylderivat des Orthonitrophenols, nur dass sich hier der Austausch gegen

[1] B. 30. 744.

Hydroxyl nicht so leicht und schnell vollzieht, sondern erst beim Kochen mit Wasser, nicht aber durch wässriges Aceton. Um den Alkoxylrest einzuführen, bedarf es sogar eines stundenlangen Erhitzens mit siedendem Alkohol, am besten unter Druck im zugeschmolzenen Rohr, also immerhin ein wesentlicher Unterschied gegenüber anderen derartigen Verbindungen, bei denen meist die Ätherbildung mit ausserordentlicher Leichtigkeit, oft schon beim Stehen in der Kälte, mit Alkohol momentan erfolgt.

Ebenso leicht wie gegen Hydroxyl lässt sich nach Auwers[1] das Halogenatom auch durch Einwirkung von Natriumacetat und Eisessig gegen den Acetylrest austauschen, wobei die Essigsäureester der eben erwähnten Alkohole entstehen, analog dem Acetat des Dibrompseudocumenolbromids:



Die im vorliegenden Falle aus p-Oxy-m-nitrobenzylchlorid entstehende Acetylverbindung ist ein echtes Phenol, indem sie sich leicht in verdünnten Alkalien löst, allerdings unter sofortiger Eliminierung des Essigsäurerestes. Dies ist bemerkenswert, denn die meisten derartigen Acetate verhalten sich ähnlich wie die Phenolhaloide, d. h. sind unlöslich in Alkalien, werden aber durch Alkohole, wässriges Aceton u. s. w. unter Abspaltung des Acetylrestes leicht in echte Phenolderivate übergeführt.[2] Durch

[1] A. 302. 84 und 125. B. 35. 127.
[2] z. B. A. 301. 275. A. 302. 85.

Chlorwasserstoffsäure werden in alkoholischer Lösung sowohl die Acetylverbindungen, wie auch die Alkoholäther glatt in die ursprünglichen Chloride zurückverwandelt. Bei Äthern ist dies Verhalten nur in wenigen Fällen bekannt geworden, da dieselben meist nur durch Brom- und Jodwasserstoffsäure verseift werden, während Salzsäure im allgemeinen nur die freien Alkohole oder deren Säurederivate, nicht aber die Äther, in die zugehörigen Chloride überzuführen vermag.[1]

Die Reaktionsfähigkeit des Orthonitrobenzylchlorids mit Basen, z. B. Anilin, ist bereits in der Arbeit von Stoermer und Behn durch Darstellung eines Benzylanilin-Derivates konstatiert worden, ebenso ist dort auch auf das eigentümliche Verhalten hingewiesen, welches die Halogenverbindung bei der Behandlung mit Natronlauge zur Schau trägt. Es bildet dabei ein in Alkali fast unlösliches, halogenfreies Produkt, von dem noch im experimentellen Teil die Rede sein wird. Wahrscheinlich ist es ein Stilbenderivat und würde dies auch den gleichen Beobachtungen bei den Pseudophenolen entsprechen.

Alle diese Reaktionen beweisen zur Genüge, dass beide Körperklassen eine analoge Konstitution besitzen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit schien es noch von Interesse, den p-Oxy-m-nitrobenzylalkohol auf seine Kondensationsfähigkeit mit anderen Phenolen und Substitutionsprodukten derselben zu prüfen, um dadurch event. zu Diphenylmethanderivaten zu gelangen.

Nach A. von Baeyer[2] entsteht durch Einwirkung von Formaldehyd resp. dessen Essigsäureverbindung oder seines Acetals, dem Methylal, auf Benzol, sowie von Chloral oder aliphatischen Alkoholen auf Benzol und

---

[1] B. 35. 130 und Anm. 1.

[2] B. 6. 220.

Homologe desselben, Diphenylmethan und seine Derivate. Es wird dabei Eisessig als Lösungsmittel und konzentrierte Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel benutzt. Unter denselben Bedingungen erhielten Meyer und Wurster[1] den Kohlenwasserstoff aus Benzylalkohol und Benzol in guter Ausbeute, während Paterno und Fileti[2] mit Phenol und Benzylalkohol, Eisessig und Schwefelsäure nur zu sehr geringen Mengen eines Oxydiphenylmethans gelangten.

In neuester Zeit haben die Höchster Farbwerke nach einem Patentverfahren[3] aus den drei Nitrophenolen mittels Formaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls Derivate der Diphenylmethanreihe hergestellt.

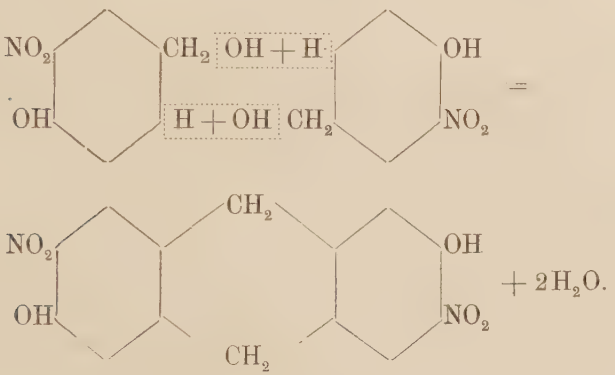
Auch in vorliegender Arbeit erwies sich in verschiedenen Fällen der p-Oxy-m-nitrobenzylalkohol einer Kondensation mit einigen substituierten Phenolen unter ähnlichen Bedingungen zugänglich, so mit o- und p-Nitrophenol, o- und p-Oxybenzaldehyd und o- und p-Oxybenzoësäure. Es gelang aber auf keine Weise, mit Phenol selbst, sowie mit Saligenin, α- und β-Naphtol etc. gleich günstige Resultate zu erzielen, wenigstens konnten aus den schmierigen und harzigen Einwirkungsprodukten keine analysierbaren Körper isoliert werden. Es scheint demnach, als ob hier der stark negative Charakter der Substituenten eine Rolle spielte.

Was nun die Stellung anbelangt, in die der Benzylrest eintritt, so ist nach dem richtenden Einfluss, den die Hydroxylgruppe vor allen daneben befindlichen anderen ausübt, zu erwarten, dass dies in Parastellung dazu stattfindet, falls sie aber besetzt ist, in Orthostellung. Es steht dies in Übereinstimmung mit den Ausführungen von Schöpff[4] über die Konstitution der bereits oben erwähnten,

[1] B. 6. 963.
[2] B. 9. 81.
[3] Centr.-Bl. 1894. I. 751 und 1136.
[4] B. 27. 2323.

von den Höchster Farbwerken dargestellten Dioxydinitrodiphenylmethanderivaten.

Gelegentlich eines längeren mehrstündigen Erhitzens einer Lösung von Oxynitrobenzylalkohol in Eisessig mit konzentrierter Schwefelsäure wurde die Beobachtung gemacht, dass derselbe unter Selbstkondensation einen neuen ausserordentlich schwer löslichen Körper bildete. Es lag die Möglichkeit nahe, dass dieser unter Austritt zweier Mol. Wasser aus zwei Mol. des Alkohols entstanden war, unter Ringschluss zu einem Hydroanthracen- oder auch Anthracen-Derivat:



Dieser Vorgang wäre ähnlich einer Synthese des Anthracens aus Benzylchlorid durch Überhitzen mit Wasser, die von Limpricht[1] ausgeführt worden ist. Nach Ansicht Zincke's[2] beginnt dabei die Reaktion in der Weise zwischen zwei Mol. Benzylchlorid, dass der Benzolkern des einen Moleküls ein Atom Wasserstoff verliert, das andere Molekül dagegen ein Atom Chlor, welche beide als Salzsäure austreten, während zugleich das Clorid:

$$C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - CH_2Cl$$

[1] A. 139. 308.
[2] B. 7. 276.

gebildet wird. Letzteres kann nun in verschiedener Weise in Aktion treten. Es kann zunächst unter Salzsäure-Verlust sich in sich selbst kondensieren und reinen Kohlenwasserstoff:

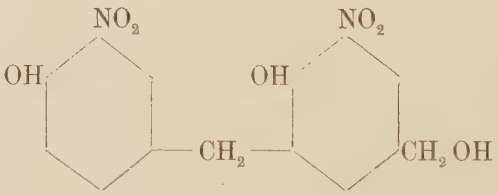
$$\left[-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CH_2-\right]$$

geben, es kann ferner in der oben beschriebenen Weise mit einem Molekül Benzylchlorid reagieren und ein kompliziertes Chlorid:

$$C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_2-C_6H_4-CH_2Cl$$

liefern, welches dann seinerseits wieder dieselben Reaktions-Erscheinungen zeigen wird, wie das Chlorid zweiter Ordnung.

Im vorliegenden Falle kann die Kondensation ganz analog vor sich gehen, nur dass anstatt Salzsäure Wasser austritt. Es käme demnach noch eine zweite Möglichkeit für die Konstitution des erhaltenen Körpers in Betracht, nämlich dass sich die Moleküle kettenförmig an einander lagern:

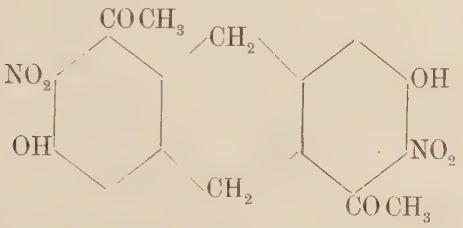


Die Carbinolgruppe könnte dann mit einem neuen Molekül event. noch weiter reagieren.

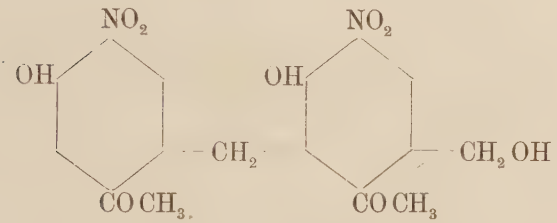
Der Stickstoff-Gehalt wurde aber nicht diesen Formeln entsprechend, sondern stets um 2 bis 3 % zu niedrig befunden. Es konnte dies nur dadurch erklärt werden, dass durch den Einfluss des Eisessigs und der Schwefelsäure gleichzeitig mit der Kondensation in jeden Benzol-

kern ein Acetylrest eingetreten war, wie dies z. B. auch bei der Darstellung des Resacetophenons[1] aus Resorcin, Eisessig und Chlorzink geschieht. Nach dem oben Gesagten könnten also für die Verbindung folgende zwei Formeln in Betracht kommen:

I.



II.



Wie im experimentellen Teil noch näher dargelegt werden wird, ergaben aber die zahlreichen Analysen nur annähernd übereinstimmende Resultate und sonstige Anhaltspunkte waren nicht vorhanden. Die Frage nach der Zusammensetzung des Körpers muss deshalb vorläufig noch offen bleiben.

Versuche, das Diacetat des p-Oxy-m-nitrobenzylalkohols oder dieses selbst durch Reduktion in die entsprechenden Amidoverbindungen überzuführen und so entweder direkt oder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid zu Benzoxazolderivaten zu gelangen, verliefen resultatlos, indem dabei stets nur braune, schmierige Massen erhalten wurden, trotz Anwendung der verschiedensten Reduktionsmittel unter stets wechselnden

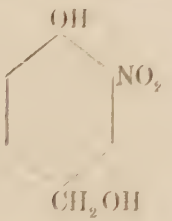
[1] Beilstein III. 135.

Bedingungen. Angesichts dieser Schwierigkeiten wurde auf weitere Versuche verzichtet.

Im folgenden sollen nun zunächst die zur Charakteristik des Oxynitrobenzylchlorids dienenden Verbindungen in ihrem Verhalten und ihre Darstellungsweise beschrieben werden und dann ebenso die verschiedenen Kondensationsprodukte des betreffenden Alkohols. Erstere zeichnen sich fast alle durch ihr vorzügliches Krystallisationsvermögen aus, während dies bei den Diphenylmethanderivaten meist nicht der Fall ist.

Experimenteller Teil.

Darstellung des p-Oxy-m-nitrobenzylalkohols.



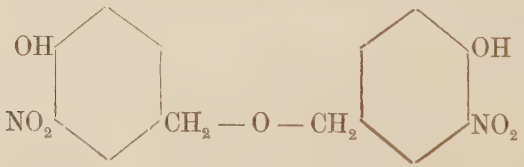
Die Verbindung wurde genau nach der von Stoermer und Behn[1] angegebenen Vorschrift aus 20 gr o Nitrophenol, 50 gr käuflichem Formaldehyd und 100 gr konz. Salzsäure durch achtstündiges Erhitzen am Rückflusskühler hergestellt. Die überstehende saure Flüssigkeit wurde von dem gebildeten braunen Öl durch Dekantieren getrennt, das unverändert gebliebene Nitrophenol mit Wasserdampf abgetrieben und schliesslich mit viel Wasser ausgekocht. Das Öl war zum grossen Teil in heissem Wasser löslich. Nach dem Erkalten hinterblieben dann entweder gleich schöne, gelbe Nadeln von p Oxy-m-nitrobenzylalkohol vom Schmelzpunkt 97°, meist aber die auch schon in der obengenannten Arbeit erwähnten gelben Blättchen, die einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigten. Am besten wurden dieselben durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisieren aus heissem Benzol gereinigt, da die Verunreinigung leicht, der Alkohol aber ziemlich schwer darin löslich ist. Durch

[1] Inaugural-Dissert. Rostock 1902 und B. 34. 24. 55.

nochmaliges Krystallisieren aus viel heissem Wasser wurde dann der Körper rein in prachtvollen, gelben Nadeln vom angegebenen Schmelzpunkt erhalten. Die Ausbeuten waren aber nicht sehr gut, indem im günstigsten Falle aus 20 gr angewendetem o-Nitrophenol 5—6 gr Alkohol resultierten.

Es wurde deshalb versucht festzustellen, was als Nebenprodukt bei der Reaktion entstand. Kochte man das dabei gebildete braune Öl mit sehr viel Wasser lange Zeit aus und dampfte nach dem Auskrystallisieren des Alkohols die Mutterlauge stark ein, so schieden sich nach dem Erkalten grosse Mengen von gelben Krusten ab, die zur weiteren Reinigung in einem Extraktions-Apparat mit niedrig siedendem Petroläther ausgezogen und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Es gelang aber nicht, den Körper völlig rein zu isolieren, da er in den meisten organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther und Ligroin sehr leicht löslich war. Es hinterblieben stets gelbe, krystallinische Massen, die sehr unscharf bei 110—112 ° schmolzen.

Die Vermutung lag nahe und ist auch schon in der Arbeit von Stoermer und Behn ausgesprochen worden, dass sich ein hoch molekularer Äther von der Formel:



gebildet hatte. Ähnliche Verbindungen sind auch von Auwers und seinen Schülern in verschiedenen Fällen[1] beobachtet worden. Man kann sich einen solchen Äther leicht dadurch entstanden denken, dass durch Einwirkung der konzentrierten Salzsäure aus zwei Molekülen Alkohol ein Molekül Wasser austritt.

[1] Z. B. A. 302. 122.

Da mehrere Analysen keine genauen Resultate lieferten, sondern meist einen geringen Mehrgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, so wurden verschiedene Molekular-Gewichtsbestimmungen nach der Raoult-Beckmann'schen Methode ausgeführt, die übereinstimmend auf einen doppelt molekularen Körper von obiger Zusammensetzung hinwiesen.

Molekular-Gewichtsbestimmungen:

1) 0,1275 gr Substanz in 17,7420 gr Benzol gaben eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0,110 °.
2) 0,1842 gr Substanz in 19,7350 gr Benzol gaben eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0,150 °.
3) 0,1202 gr Substanz in 19,0114 gr Benzol gaben eine Gefrierpunkts-Erniedrigung von 0,101 °.

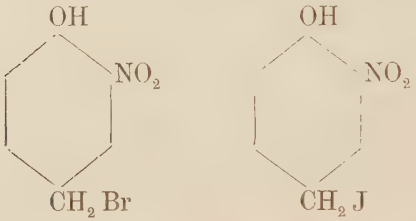
Berechnet:	Gefunden:
Mol.-Gew. für $C_{14}H_{12}O_7N_2$:	
320,0.	1) 326,3.
	2) 311,0.
	3) 312,9.

Zur weiteren Identifizierung des Körpers wurde derselbe in absolutem Alkohol gelöst und gasförmige Salzsäure eingeleitet. Nach dem Abdampfen und mehrmaligem Umkrystallisieren des Rückstandes aus Petroläther wurde das bereits bekannte p-Oxy-m-nitrobenzylchlorid vom Schmelzpunkt 72 ° erhalten, was auch ein Beweis für das Vorhandensein des Äthers ist, da die alkoholischen Anhydride analoger Konstitution durch Salzsäure leicht in die zugehörigen Chlormethylverbindungen übergehen.

Dieses Verhalten konnte event. auch zur Verbesserung der Ausbeuten bei der Darstellung des Ausgangsmaterials benutzt werden. Die Rückstände brauchten dann nur mit Chlorwasserstoffsäure in das Chlorid umgewandelt zu werden und dieses dann durch Verkochen mit Wasser wieder rückwärts in den Alkohol.

Ein grosser Teil des verwendeten p-Oxy-m-nitrobenzylchlorids wurde Herrn Professor Stoermer in dankenswerter Weise von den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld zur Verfügung gestellt. Dasselbe war auch nach dem in der Einleitung erwähnten Patentverfahren erhalten worden. Der Benzylalkohol liess sich daraus leicht durch Erhitzen mit Wasser sofort rein gewinnen.

p-Oxy-m-nitrobenzylbromid und
p-Oxy-m-nitrobenzyljodid.



Diese beide Halogen-Derivate wurden analog dem schon bekannten „Chlorid“ durch Einleiten gasförmiger Bromwasserstoff- bezw. Jodwasserstoffsäure in die absolut alkoholischen Lösungen des p-Oxy-m-nitrobenzylalkohols bis zur vollständigen Sättigung erhalten. Die Bromwasserstoffsäure gewann ich durch Einwirkung von Brom auf Benzol und Eisenspähne. Durch Anthracen wurde sie von etwa anhaftendem Brom befreit. Die Jodwasserstoffsäure stellte ich dar durch Erwärmen von Phosphor mit Jod und wenig Wasser, durch Überleiten des Gases über Bimssteinstücke mit rotem Phosphor wurde das mitgerissene Jod zurückgehalten.

Nach dem vorsichtigen Verdunsten der alkoholischen Lösungen hinterblieben die betreffenden Verbindungen als braun gefärbte Krystallmassen. Aus wasserfreiem niedrig siedendem Petroläther krystallisierten beide in prachtvollen, tiefgelben Nadeln. Das Bromid schmolz bei 84°,

das Jodid bei 107°. Gegen Alkalilauge verhielten sich beide, wie die entsprechende Chlorverbindung.

Analysen:

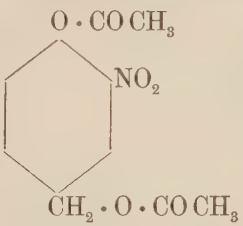
1) 0,1014 gr Substanz ergaben 0,0820 gr AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_7H_6O_3NBr$:	
34,48 % Br.	34,41 % Br.

2) 0,0846 gr Substanz ergaben 0,0707 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_7H_6O_3NJ$:	
45,51 % J.	45,15 % J.

Diacetat des p-Oxy-m-nitrobenzylalkohols.



Behandelt man den Oxynitrobenzylalkohol in der Siedehitze mit Essigsäureanhydrid, so bildet sich nach Auwers[1] glatt dessen Diacetylverbindung. Es wurden deshalb 5 gr des Alkohols mit der doppelten Gewichtsmenge Säureanhydrid 3—4 Stunden in einem Kölbchen mit Steigrohr erhitzt, die Mischung nach dem Erkalten mehrere Male mit viel Wasser im Scheidetrichter ausgeschüttelt und die dabei fest gewordene hellgelbe Masse abgesaugt und auf Ton getrocknet. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther resultierten schöne, blassgelbe Nadeln, die bei 89° schmolzen. Die Verbindung erwies sich als sehr widerstandsfähig gegen Alkohol und gegen Wasser, denn sie konnte daraus unverändert krystallisiert werden. Bei Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf die

[1] A. 302. 86. 126 etc.

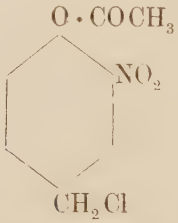
absolut alkoholische Lösung derselben wurden beide Acetylgruppen eliminiert und es entstand wieder das Oxynitrobenzylchlorid vom Schmelzpunkt 72°. In benzolischer und Eisessig-Lösung hingegen blieb das Diacetat beim Einleiten von Salzsäure auch beim Erhitzen unverändert. Durch Alkalien wurde durch vollständige Verseifung leicht der ursprüngliche Alkohol zurückgebildet.

Analysen:

1) 0,1868 gr Substanz ergaben 0,3581 gr CO_2 und 0,0798 gr H_2O.
2) 0,1499 gr Substanz gaben bei 10° und 766 mm = 7,0 ccm N.

Berechnet: für $C_{11}H_{11}O_6N$:	Gefunden:
52,17 % C.	52,28 % C.
4,34 % H.	4,77 % H.
5,53 % N.	5,67 % N.

p-Acetoxy-m-nitrobenzylchlorid.



Dieser Körper entsteht sehr leicht bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf das Oxynitrobenzylchlorid. Es wurden 5 gr von letzterem mit 10 gr Acetylchlorid kurze Zeit am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt, das überschüssige Säurechlorid im Exsikkator über Ätznatron abgesaugt und die ausgeschiedene Krystallmasse aus Petroläther mehrere Male umkrystallisiert. Es verblieben fast farblose, prachtvolle, schwertförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 60°.

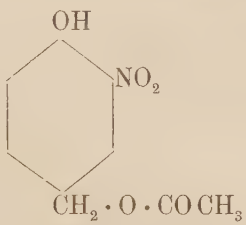
Die Verbindung konnte auch durch kurze Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das ursprüngliche Chlorid hergestellt werden, bei sehr langem Erhitzen entstand aber zum grossen Teil das vorher beschriebene Diacetat. Letzteres wurde ebenso aus dem obigen acetylierten Chlorid durch stundenlanges Kochen mit dem Säureanhydrid, wenn auch nur ziemlich schwierig, erhalten. Beim Erhitzen mit Wasser wurde die Verbindung nach kurzer Zeit gänzlich verseift und es hinterblieb der Benzylalkohol.

Analyse:

0,2187 gr Substanz ergaben 0,1383 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_8O_4NCl$:	
15,46 % Cl.	15,63 % Cl.

Essigsäureester des p-Oxy-m-nitrobenzylalkohols.



Zur Darstellung dieses Monoacetats wurden nach Auwers[1] 3 gr p-Oxy-m-nitrobenzylchlorid in 10 gr Eisessig gelöst, ausserdem 2 gr wasserfreies Natriumacetat, also etwas mehr als die berechnete Menge, in ebenfalls 10 gr Eisessig. Beide Flüssigkeiten wurden in der Siedehitze zusammengebracht, noch kurze Zeit erwärmt und nach dem Erkalten mit viel Wasser versetzt. Die zuerst ölige Abscheidung wurde durch Kühlen mit Eis zum Erstarren gebracht, dann abgesaugt und auf Ton getrocknet. Die gelbe Masse konnte aus Petroläther oder verdünntem

[1] B. 35. 127.

Alkohol umkrystallisiert werden. Besser geschah dies aus gewöhnlichem Alkohol durch langsames Verdunstenlassen desselben im Vakuum. Es hinterblieben dann schöne, intensiv gelb gefärbte, blättrige Krystalle, die zwischen 43 und 44° schmolzen.

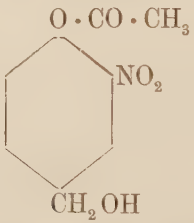
Wird der Körper in verdünnter Natronlauge gelöst, so wirkt das Alkali schon in der Kälte verseifend auf den Acetylrest und es hinterbleibt der Benzylalkohol. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Diacetylverbindung.

Analyse:

0,2046 gr Substanz ergaben 0,3843 gr CO_2 und 0,0840 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_9O_5N$:	
51,18 % C.	51,23 % C.
4,26 % H.	4,59 % H.

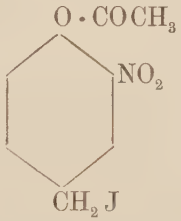
Versuche zur Darstellung des p-Acetoxy-m-nitrobenzylalkohols.



Verschiedene Versuche, dieses dem vorigen isomere Monoacetat aus dem p-Acetoxy-m-nitrobenzylchlorid durch Einführung von Hydroxyl für Chlor zu erhalten, führten nicht zu dem gewünschten Resultat. Beim kurzen Erwärmen des Körpers mit Wasser war zwar in der Flüssigkeit freie Salzsäure nachzuweisen, doch waren auch die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle noch halogenhaltig. Nach längerem Erhitzen trat aber vollkommene

Verseifung ein, die Lösung färbte sich intensiv gelb, und es entstand der Oxynitrobenzylalkohol. Dasselbe Verhalten war zu konstatieren bei Zusatz der berechneten Menge Soda, Schlämmkreide oder frisch gefällten feuchten Silberoxyds, nur dass dann die vollständige Zersetzung meist noch schneller eintrat. Beim Behandeln mit wässrigem Aceton in der Wärme blieb der Körper unverändert.

Auwers und Sheldon[1] haben ähnliche vergebliche Versuche zur Darstellung einer Monoacetylverbindung des Dibrom-p-oxypseudocumylalkohols gemacht, schliesslich aber den Körper in guter Ausbeute aus der Jodverbindung durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd in acetonischer Lösung erhalten. Auf ähnliche Weise hoffte ich nun auch hier zu dem Monoacetat zu kommen. Zu diesem Zweck wurde das dem acetylierten Chlorid entsprechende Jodid:



hergestellt und zwar aus 5 gr p-Oxy-m-nitrobenzyljodid (vom Schmelzpunkt 107°) und der doppelten Gewichtsmenge Acetylchlorid durch Erwärmen am Rückflusskühler während weniger Minuten. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf im Exsikkator über Ätznatron vorsichtig eingedunstet und der Rückstand auf Ton abgepresst. Aus trockenem Petroläther hinterblieben sehr schöne, fast farblose, seidenglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 82° lag. Die Jodbestimmung ergab ziemlich genau den erforderlichen Halogengehalt.

[1] A. 301. 277.

Analyse:

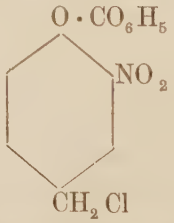
0,3228 gr Substanz ergaben 0,2330 gr AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_8O_4NJ$:	
39,56 % J.	39,00 % J.

Alle mit diesem Jodid zwecks partieller Verseifung angestellten Versuche führten zu demselben negativen Ergebnis, wie bei dem entsprechenden Chlorid. Es wurde deshalb analog der von Auwers, Traun und Welde[1] gegebenen Vorschrift folgendermassen verfahren:

9 gr des acetylierten Jodids löste ich in 250 ccm Aceton und versetzte mit etwas mehr als der äquivalenten Menge feuchten Silberoxyds (aus 5 gr Silbernitrat und 1,5 gr Kalilauge frisch gefällt und mit Wasser wiederholt digeriert) und etwas Wasser. Während acht Tagen wurde unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, dann abfiltriert, mit warmem Aceton nachgewaschen und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Bei verschiedenen Malen hinterblieben stets ölige, schmierige Produkte, welche auch in einer Kältemischung nicht erstarrten und sich durch Lösungsmittel nicht reinigen liessen. Ausserdem zeigten sie an der Kupferoxydperle noch sehr intensive Halogen-Reaktion, so dass von weiteren zwecklosen Versuchen abgesehen wurde.

In der Annahme, dass in einer dem acetylierten Chlorid analogen Benzoylverbindung:



der Säurerest beständiger gegen verseifende Einflüsse sein könnte, wurde auch dieses Derivat hergestellt.

[1] B. 32. 3302.

5 gr p-Oxy-m-nitrobenzylchlorid erwärmte ich dazu mit 10 gr Benzoylchlorid eine halbe Stunde unter Rückfluss und kochte die Mischung dann mit viel Petroläther aus. Beim Erkalten blieb das überschüssige Säurechlorid in dem Lösungsmittel, während sich der entstandene Ester in kleinen hellbraunen Nadeln ausschied. Nach mehrfachem Umkrystallisieren schmolz der Körper genau bei 96°.

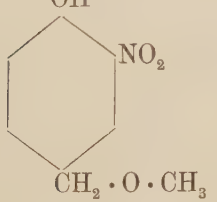
Analyse:

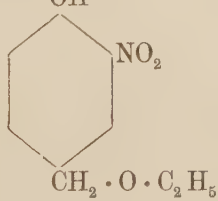
0,4110 gr Substanz ergaben 0,2023 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{10}O_4NCl$:	
12,17 % Cl.	12,17 % Cl.

Der Körper zeigte beim Erhitzen mit Wasser eine ziemlich grosse Widerstandsfähigkeit, indem er sogar daraus unverändert umkrystallisiert werden konnte, jedoch verhielt er sich bei länger andauerndem Kochen, ebenso beim Behandeln mit oben genannten verseifenden Mitteln genau wie die beiden anderen Verbindungen, denn schliesslich wurde immer wieder der Oxynitrobenzylalkohol zurückgebildet.

p-Oxy-m-nitrobenzylmethyläther und p-Oxy-m-nitrobenzyläthyläther.





Die grosse Reaktionsfähigkeit des Chloratoms im p-Oxy-m-nitrobenzylchlorid gestattet einen leichten Austausch des Halogens gegen einen Alkoxylrest.

Zur Darstellung der beiden Äther wurden je 3 gr des Chlorids mit 15 ccm Methyl- bezw. Äthylalkohol im zugeschmolzenen Rohr höchstens 3—4 Stunden auf 120° erhitzt. Bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur färbten sich die Reaktionsgemische durch teilweise Verkohlung braun bis tiefschwarz. Die Umsetzung geht dabei nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_3 \cdot OH \cdot NO_2 \cdot CH_2Cl + CH_3OH =$$
$$C_6H_3 \cdot OH \cdot NO_2 \cdot CH_2.O.CH_3 + HCl.$$

Die entstandene Salzsäure wirkt auf den überschüssigen Alkohol unter Bildung von Methylchlorid. Dass letzteres sich wirklich gebildet hatte, war beim Öffnen des Rohrs zu konstatieren, denn die austretenden Gase verbrannten mit grüner Flamme.

Beim Verdampfen der alkoholischen Lösungen auf dem Wasserbade hinterblieben in beiden Fällen braune, schmierige Öle, die sich durch Destillation im Vakuum leicht reinigen liessen. Der Methyläther ging unter 16 bis 17 mm Druck konstant bei 158 bis 160° über, ebenso die Acetylverbindung unter 18 mm Druck bei 160 bis 162°. Beide Körper stellen gelb gefärbte, dicke Öle dar, die in einer Kältemischung allmählich zu einer gelben Krystallmasse erstarren, sich aber schon durch die Handwärme leicht wieder verflüssigen. Die Schmelzpunkte wurden für die Methylverbindung bei 20° und für den Äthyläther bei 18° festgestellt. In Alkali waren beide mit intensiv roter Farbe löslich und konnten durch Säurezusatz wieder unverändert ausgeschieden werden. Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die absolut alkoholischen Lösungen der Verbindungen wurde der Carbinolrest wieder durch Chlor ersetzt, und es entstand das Oxynitrobenzylchlorid vom Schmelzpunkt 72°.

Analysen:

1) 0,2852 gr Substanz ergaben 0,5516 gr CO_2 und 0,1366 gr H_2O.

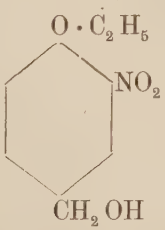
Berechnet:	Gefunden:
für $C_8H_9O_4N$:	
52,46 % C.	52,74 % C.
4,92 % H.	5,35 % H.

2) 0,2016 gr Substanz ergaben 0,4026 gr CO_2 und 0,1040 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_{11}O_4N$:	
54,82 % C.	54,46 % C.
5,58 % H.	5,77 % H.

Später wurde bei der Untersuchung der Einwirkung von Cyankalium auf das Chlorid nach mehrstündigem Kochen in alkoholischer Lösung anstatt des erwarteten Benzylcyanids ein Öl isoliert, welches sich durch seinen Siedepunkt und eine Stickstoffbestimmung als der obige Monoäthyläther identifizierte. Es wird also schon bei längerem Kochen mit Alkohol das Halogenatom eliminiert, während bei kurzem Erwärmen gar keine Einwirkung stattfindet, denn der Körper kann dann unverändert umkrystallisiert werden.

p-Äthoxy-m-nitrobenzylalkohol.



Um diesen Äthylphenoläther zu erhalten, wurden 6 gr p-Oxy-m-nitrobenzylalkohol mit der, vorher in wenig Wasser

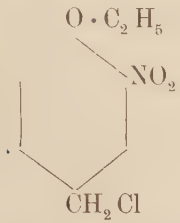
gelösten, genau berechneten Menge Ätzkali = 1,98 gr, sowie dem ungefähr anderthalbfachen der berechneten Menge Äthyljodid = 8,5 gr versetzt und 60 gr absoluter Alkohol hinzugefügt. Nach circa zwölfstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade unter Rückfluss war die zuerst intensiv rote Farbe in gelb übergegangen. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde mit Äther aufgenommen und der Lösung im Scheidetrichter durch öfteres vorsichtiges Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge der etwa unverändert gebliebene Körper entzogen. Die Lauge darf sich dabei zuletzt nicht mehr intensiv färben. Nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat wurde der Äther verdampft. Zurück blieb der gebildete Äthyläther als gelbbraunes Öl, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Da sich jodhaltige schmierige Nebenprodukte gebildet hatten, die von den meisten Lösungsmitteln mit aufgenommen wurden, so konnte der Körper erst nach drei- bis viermaligem Umkrystallisieren aus ziemlich viel heissem Wasser völlig halogenfrei erhalten werden. Er bildet sehr schöne, farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 64°. In Benzol, Ligroin und sehr viel Petroläther sind sie löslich, dagegen nicht in Alkalilauge. Aus 6 gr angewendetem Alkohol wurden nur 2 gr des reinen Äthyläthers erhalten.

Analyse:

0,1326 gr Substanz ergaben 0,2678 gr CO_2 und 0,0706 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_{11}O_4N$:	
54,82 % C.	55,08 % C.
5,58 % H.	5,95 % H.

p-Äthoxy-m-nitrobenzylchlorid.



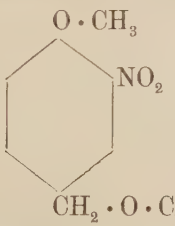
Auch in dem eben beschriebenen p-Äthoxy-m-nitrobenzylalkohol lässt sich die Hydroxylgruppe des Carbinolrestes leicht durch Chlor ersetzen. Zu diesem Zwecke leitet man in eine Lösung von 2 gr des Äthers in 30 gr absolutem Alkohol trockenes Salzsäuregas bis zur vollkommenen Sättigung. Nach dem Verdunsten der alkoholischen Salzsäure verbleibt das gebildete Chlorid als dunkelbraunes Öl, welches sehr bald vollständig fest wird. Der Körper ist leicht in Benzol, etwas schwieriger in Ligroin und nur sehr schwer in niedrig siedendem Petroläther löslich. Er wurde deshalb in Ligroin gelöst, war aber erst nach sehr häufigem Umkrystallisieren daraus rein zu erhalten. Er bildet dann kleine, weisse Krystalle von schwach gelblichem Anflug und schmilzt bei 77°.

Analyse:

0,1660 gr Substanz ergaben 0,1122 gr AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_9H_{10}O_3NCl$:	
16,47 % Cl.	16,71 % Cl.

Dimethyläther des p-Oxy-m-nitrobenzylalkohols.



Zur Darstellung dieses Dimethyläthers musste zunächst der Monomethyläther hergestellt werden, und zwar, wie

oben beschrieben, durch drei- bis vierstündiges Erhitzen des p-Oxy-m-nitrobenzylchlorids mit Methylalkohol auf 120° im Schiessrohr. 2 gr des im Vakuum destillierten Öles wurden dann mit der in wenig Wasser gelösten molekularen Menge Ätzkali = 0,61 gr, dem anderthalbfachen der berechneten Menge Jodmethyl = 2,5 gr und 20 gr Methylalkohol circa 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht, bis die anfangs rot gefärbte Flüssigkeit hellgelb geworden war. Es wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft, mit Äther aufgenommen und die Lösung im Scheidetrichter verschiedentlich mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt, bis dieselbe keine bedeutende Färbung mehr zeigte. Nach dem Eindampfen der mit entwässertem Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb der Dimethyläther als braungelbes Öl, welches beim Destillieren im Vakuum unter 18 bis 20 mm Druck bei 192 bis 194° leicht überging.

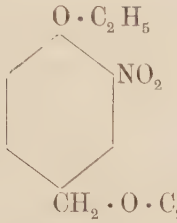
Es bildet ein der Monoverbindung äusserlich vollkommen gleich aussehendes gelbes Öl, das aber im Gegensatz dazu in Ätzalkalien unlöslich ist. In einer starken Kältemischung erstarrt der Dimethyläther ebenfalls nach längerer Zeit als gelbe krystallisierte Masse, deren Schmelzpunkt unter 0° liegt, also bedeutend tiefer, als der des Monoäthyläthers.

Analyse:

0,1965 gr Substanz ergaben 0,3941 gr CO_2 und 0,1052 gr H_2O.

Berechnet: für $C_9H_{11}O_4N$:	Gefunden:
54,82 % C.	54,70 % C.
5,58 % H.	5,98 % H.

Diäthyläther des p-Oxy-m-nitrobenzylalkohols.



Ganz analog dem Dimethyläther wurde auch die Diäthylverbindung dargestellt aus 6 gr Monoäthyläther, 1,7 gr Ätzkali und 6,5 gr Jodäthyl durch zwölfstündiges Erhitzen mit absolutem Alkohol. Dann wurde genau wie oben weiter fortgefahren. Es resultierte schliesslich eine braune, schmierige Masse, die zur Reinigung wieder einer Vakuum-Destillation unterworfen wurde, die sich aber nur sehr schwierig unter starker Verkohlung der Substanz bewerkstelligen liess. Bei 193 bis 195° unter 16 mm Druck ging der Körper als ein, durch die Zersetzung etwas gelbbraun gefärbtes Öl über. Sein Verhalten bei starker Abkühlung und gegen Alkalien entspricht genau dem der Dimethylverbindung.

Analyse:

0,1849 gr Substanz ergaben 0,4004 gr CO_2 und 0,1156 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_{15}O_4N$:	
58,66 % C.	59,05 % C.
6,66 % H.	6,99 % H.

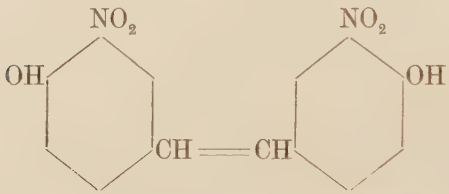
Sowohl der Dimethyl-, wie auch der Dimethyläther wurden durch Einwirkung trockner gasförmiger Salzsäure auf die alkoholischen Lösungen derselben in die chlorierten Phenoläther:

$C_6H_3 \cdot OCH_3 \cdot NO_2 \cdot CH_2Cl$ Schmelzpunkt 84° und

$C_6H_3 \cdot OC_2H_5 \cdot NO_2 \cdot CH_2Cl$ Schmelzpunkt 79°

übergeführt, deren Halogen-Atom sich aber umgekehrt nicht wieder gegen die betreffenden Alkoholreste austauschen liess. Beide Verbindungen wurden mehrmals mit Methyl- bezw. Äthylalkohol im zugeschmolzenen Rohr vier Stunden auf 120° erhitzt, sie blieben dabei aber im wesentlichen unverändert. Nach dem Verdampfen des Alkohols und mehrfachem Umkrystallisieren wurden obige chlorierte Phenoläther wieder zurück erhalten. Auch nach längerem Erhitzen bei höherer Temperatur waren die resultierenden schwarzbraunen Schmieren noch stark halogenhaltig.

p-Dioxy-m-dinitro-Stilben.



Beim Behandeln des p-Oxy-m-nitrobenzylchlorids mit überschüssigem Alkali zeigte sich zwar schon in der Kälte die für diese Verbindung charakteristische, intensive Gelb- bis Rotfärbung, ohne dass jedoch eine vollständige Lösung erfolgte. War das Chlorid vorher in Alkohol gelöst, so schieden sich auf Zusatz von wenig Natronlauge hellgelbe, unlösliche Flocken aus. Es lag die Vermutung nahe, dass sich hier aus zwei Molekülen des Körpers unter Austritt zweier Moleküle Salzsäure ein Stilbenderivat gebildet hatte, wie dies von Auwers in verschiedenen ähnlichen Fällen[1] beobachtet worden ist.

[1] A. 301. 130. — Auwers und Huber, Inaug.-Dissert. Greifswald 1902 etc.

Anm. Erst nach Abschluss der Arbeit erbrachte Auwers in einer Abhandlung (siehe B. 36. 1878) den Beweis, dass die vermeintlichen Stilbenderivate wahrscheinlich Abkömmlinge des

Um festzustellen, ob die Reaktion tatsächlich in diesem Sinne verlaufen war, wurden zahlreiche Versuche unter verschiedenen Modifikationen angestellt. Das in absolutem Alkohol gelöste Chlorid wurde unter Erhitzen oder bei gewöhnlicher Temperatur mit wässriger und alkoholischer Natronlauge, mit Natriummethylat und Äthylat und ebenso mit Soda in alkoholischer und acetonischer Lösung behandelt. Waren dabei berechnete Mengen in Anwendung gekommen, so resultierten stets dieselben gelblich weissen, flockigen Massen, die sich durch ausserordentliche Schwerlöslichkeit auszeichneten. Auch beim Erhitzen mit der molekularen Menge Cyankalium in acetonischer Lösung bildete sich statt des gewünschten Benzylcyanids im wesentlichen dasselbe Produkt.

Am besten und einfachsten liess sich der Körper durch Einwirkung von Soda folgendermassen erhalten: 2 gr des Oxynitrobenzylchlorids wurden in 50 gr absolutem Alkohol gelöst und zu einer konzentrierten wässrigen Lösung der genau berechneten Menge des Alkalicarbonats = 0,56 gr (1 Mol. und ½ Mol.) zugefügt. Sofort entstand ein teils rot, teils gelb gefärbter gelatinöser Niederschlag. Nach circa halbstündigem Erhitzen am Rückflusskühler war dann eine gleichmässige, hellgelbe Färbung entstanden. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet.

Da das Reaktionsprodukt, wie schon erwähnt, in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich war, so verursachte die Reindarstellung grosse Schwierigkeiten und führte leider zu keinem ganz

---

Diphenylmethans sind. Im obigen Falle würden die Analysen allerdings auch besser auf eine dem entsprechende Verbindung stimmen, andererseits ist aber das Verhalten des Körpers ein so verschiedenes von dem weiter unten zu beschreibenden Dioxydinitrodiphenylmethan, dass eine Identität derselben als ausgeschlossen erscheint.

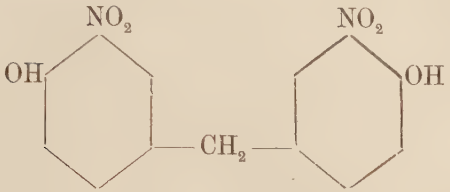
befriedigenden Resultat. Aus sehr viel siedend heissem Eisessig schied sich der Körper wieder in fast farblosen Flocken aus, ebenso verhielt er sich gegen Aceton, Benzol, Xylol und Nitrobenzol, eine Krystallisation war nicht zu erreichen. In Wasser war er vollkommen unlöslich. Er hinterblieb aus der Eisessig-Lösung nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Alkohol als graugrünes, amorphes Pulver, welches von Alkali auch beim Kochen nicht vollständig aufgenommen wurde und kaum noch Spuren von Halogen enthielt. Beim Erhitzen trat von 240° an allmähliche Verkohlung ein, ohne dass der Körper schmolz. Verschiedene Kohlenwasserstoff-Bestimmungen ergaben einen um circa 1½ % zu niedrigen Kohlenstoff-Gehalt, während an Wasserstoff etwas zu viel gefunden wurde.

Analysen:

1) 0,1422 gr Substanz ergaben 0,2820 gr CO_2 und 0,0502 gr H_2O.
2) 0,1350 gr Substanz ergaben 0,2682 gr CO_2 und 0,0462 gr H_2O.
3) 0,1366 gr Substanz ergaben 0,2712 gr CO_2 und 0,0475 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{10}O_6N_2$:	
55,62 % C.	1) 54,09 % C.
3,31 % H.	3,94 % H.
	2) 54,18 % C.
	3,82 % H.
	3) 54,15 % C.
	3,89 % H.

p-Dioxy-m-dinitro-Diphenylmethan.



Dieses bereits von den Höchster Farbwerken[1] aus Orthonitrophenol, Formaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure dargestellte Diphenylmethanderivat kann auch glatt und quantitativ durch Kondensation des p-Oxy-m-nitrobenzylalkohols mit Orthonitrophenol erhalten werden.

2 gr des Alkohols und die äquivalente Menge o-Nitrophenol = 1,60 gr werden dazu in 20 gr Eisessig gelöst und unter Umschütteln mit 20 gr konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Man lässt über Nacht stehen und erwärmt dann eine Stunde auf dem Wasserbade, worauf die Mischung in viel Wasser gegossen wird. Das sich direkt ausscheidende gelbe, amorphe Pulver wird nach dem Trocknen aus viel Xylol umkrystallisiert. Nach dem Erkalten scheiden sich kleine, intensiv gelb gefärbte Krystalle des Körpers aus, die sich im übrigen gegen Lösungsmittel genau nach den Literaturangaben[2] verhalten. Der Schmelzpunkt, der dort nur ungefähr über 200° angegeben ist, wurde genau bei 221° gefunden. Durch eine Stickstoff-Bestimmung wurde der Körper noch näher identifiziert.

Analyse:

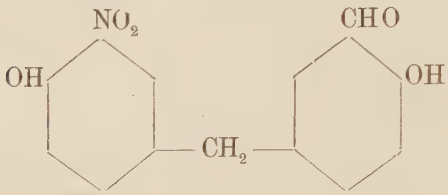
0,2012 gr Substanz gaben bei 12° und 772 mm = 15,8 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{10}O_6N_2$:	
9,65 % N.	9,55 % N.

[1] D. R. P. 72490 vom 16. II. 93.

[2] Zentr.-Bl. 1894. 1. 751.

p - Dioxy - m - nitroaldehydodiphenylmethan.



2 gr Oxynitrobenzylalkohol und die molekulare Menge Salicylaldehyd = 1,5 gr werden in 15 gr Eisessig gelöst und allmählich unter Kühlen und Umschütteln mit einem Gemenge aus 15 gr Eisessig und 20 gr konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurden nochmals 10 gr konzentrierte Schwefelsäure zugefügt und im Wasserbade ganz kurze Zeit auf circa 50° erwärmt. Die dunkelrotbraun gefärbte Reaktionsflüssigkeit wird nach dem Erkalten mit viel Wasser verdünnt. Nach mehreren Stunden haben sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit rötliche, harzige Nebenprodukte abgeschieden, während das eigentliche Kondensationsprodukt aus amorphen, hellgelben, flockigen Massen besteht. Hierauf wird abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Der fein pulverisierte Körper ist unter Zurücklassung der ziegelroten Verunreinigung in sehr viel siedendem Ligroin löslich und wird daraus in Gestalt von gelben kristallinischen Krusten erhalten. Der Schmelzpunkt lag nach mehrmaliger Krystallisation aus demselben Lösungsmittel ziemlich genau bei 145 bis 146°. 2 gr des angewendeten Oxynitrobenzylalkohols gaben circa 1,5 gr Aldehyd. Derselbe ist in absolutem Alkohol und besonders auch in Wasser sehr schwer löslich, leicht dagegen in Benzol und Xylol.

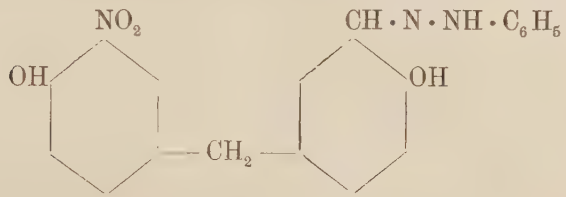
Wurde bei der Kondensation die ganze Menge Schwefelsäure gleich zugegeben oder länger und stärker erhitzt, so waren die Ausbeuten noch bedeutend schlechter, indem sich dann die harzigen Nebenprodukte noch reichlicher bildeten.

Analysen:

1) 0,1190 gr Substanz ergaben 0,2682 gr CO_2 und 0,0438 gr H_2O.
2) 0,1706 gr Substanz gaben bei 15° und 766 mm = 8,0 ccm N.

Berechnet: für $C_{14}H_{11}O_5N$:	Gefunden:
61,53 % C.	61,47 % C.
4,02 % H.	4,12 % H.
5,12 % N.	5,60 % N.

Phenylhydrazon des p-Dioxy-m-nitroaldehydodiphenylmethans.



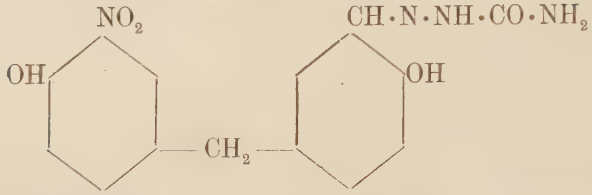
1 gr des Aldehyds und die gleiche Menge salzsaures Phenylhydrazin werden einer gesättigten wässrigen Lösung von 2 gr Natriumacetat zugefügt und mit soviel gewöhnlichem Alkohol zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt, dass eine klare Lösung entsteht. Es wird dann ungefähr bis zur Hälfte eingedampft und mit Wasser verdünnt. Das gebildete Hydrazon scheidet sich nach längerer Zeit als hellbraune krystallinische Masse ab, die, aus verdünntem heissen Alkohol krystallisiert, bei 168° schmilzt.

Analyse:

0,1058 gr Substanz gaben bei 12° und 769 mm = 10,5 ccm N.

Berechnet: für $C_{20}H_{17}O_4N_3$:	Gefunden:
11,57 % N.	12,03 % N.

Semicarbazon
des p-Dioxy-m-nitroaldehydodiphenylmethans.



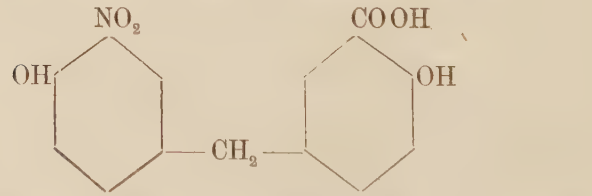
Ebenso wie das Phenylhydrazon wurde auch dieses Derivat hergestellt durch zweistündiges Erhitzen von 1 gr Aldehyd mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Semicarbazids = 0,6 gr und der nötigen Menge Alkohol, unter Zusatz von 2 gr in wenig Wasser gelöstem Natriumacetat. Nach dem Eingiessen in Wasser und längerem Stehen schied sich das Semicarbazon aus der milchigen Flüssigkeit als blassgelbes, krystallinisches Pulver aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es schmolz dann trübe bei 195° unter vollständiger Zersetzung.

Analyse:

0,1255 gr Substanz gaben bei 11° und 759 mm = 17,2 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{14}O_5N_4$:	
16,96 % N.	16,45 % N.

p-Oxy-m-nitrobenzyl-o-Oxybenzoësäure.



Leichter noch wie mit Salicylaldehyd liess sich der Orthonitrobenzylalkohol mit Salicylsäure kondensieren, da

sich dabei weniger verunreinigende Nebenprodukte bildeten. Es wurden ebenfalls wieder konzentrierte Schwefelsäure als wasserentziehendes und Eisessig als Verdünnungsmittel angewendet.

Eine Lösung von 2 gr Salicylsäure und der entsprechenden Menge des Alkohols = 2,4 gr in 20 gr Eisessig wurden mit 30 gr konzentrierter Schwefelsäure, die mit ebenfalls 20 gr Eisessig verdünnt waren, versetzt, circa 5 bis 6 Stunden stehen gelassen und dann auf dem Wasserbade bis zur völligen Ausscheidung des Reaktionsproduktes ungefähr ½ Stunde erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser fiel die entstandene Säure sofort als gelbes, amorphes Pulver aus und konnte aus Benzol oder Xylol umkrystallisiert werden. Ausserdem war sie auch in sehr viel absolutem Alkohol, in viel heissem Wasser und wenig in Ligroin löslich.

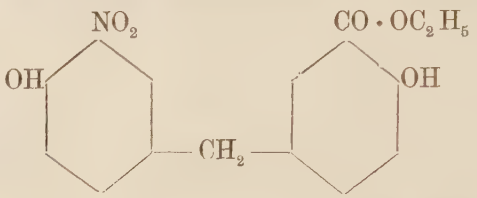
Um einen genauen Schmelzpunkt zu erzielen, war es nötig, das Rohprodukt zuerst mit sehr viel Wasser auszukochen und die erhaltenen Krystallflocken alsdann noch mehrmals aus Benzol zu krystallisieren. Die Säure stellt dann eine hellgelbe, aus winzig kleinen Krystallen bestehende, sehr lockere Masse dar, vom Schmelzpunkt 191—192°.

Analysen:

1) 0,1253 gr Substanz ergaben 0,2670 gr CO_2 und 0,0482 gr H_2O.
2) 0,1584 gr Substanz gaben bei 16° und 756 mm = 6,9 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{11}O_6N$:	
58,13 % C.	58,11 % C.
3,80 % H.	4,30 % H.
4,84 % N.	5,07 % N.

Äthylester der p-Oxy-m-nitrobenzyl-o-Oxybenzoesäure.



Zur näheren Charakterisierung der Säure wurde deren Äthylester dargestellt und zwar am zweckmässigsten durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf die alkoholische Lösung.

2 gr der Säure wurden mit 250 gr absolutem Alkohol erwärmt und 4 bis 5 Stunden lang gut getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet, zuletzt unter fortwährendem Erhitzen der Flüssigkeit zum Sieden. Vom ungelösten wurde dann heiss abfiltriert und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Da der gebildete Ester sich als Nitrophenolderivat auch in wässrigem Natriumcarbonat löste, so konnte keine Trennung von unveränderter Säure erfolgen. Der Rückstand wurde deshalb mit ziemlich viel Petroläther ausgezogen, wobei fast ausschliesslich das Derivat in Lösung ging. Geringe Spuren der Säure schieden sich sofort beim Erkalten in Flocken aus und konnten dann abfiltriert werden, während der Äthylester erst beim allmählichen Verdunsten des Lösungsmittels nach einigen Tagen in schönen schwefelgelben Nadeln erhalten wurde, die den Schmelzpunkt 88° zeigten.

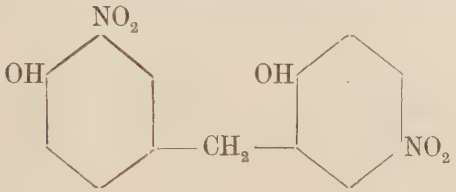
Die Esterifizierung scheint ziemlich schwierig vor sich zu gehen, da nur ungefähr die Hälfte der Säure angegriffen wurde. Beim mehrstündigen Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure und Alkohol trat überhaupt keine Veränderung ein.

Analyse:

0,1390 gr Substanz ergaben 0,3098 gr CO_2 und 0,0634 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{15}O_6N$:	
60,56 % C.	60,78 % C.
4,73 % H.	5,10 % H.

p-o-Dioxy-m-dinitrodiphenylmethan.



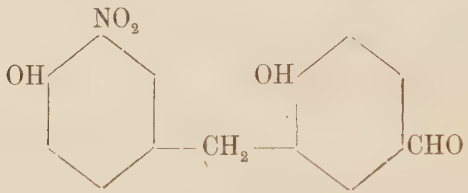
Genau unter denselben Bedingungen wie das Orthonitrophenol kann man auch die entsprechende Para-Verbindung mit Oxynitrobenzylalkohol kondensieren. Man lässt auf die berechneten Mengen der Körper in Eisessig-Lösung ebenfalls konzentrierte Schwefelsäure mehrere Stunden einwirken, erwärmt dann kurze Zeit und verdünnt hierauf mit Wasser. Das getrocknete, gelbe Kondensationsprodukt ist in Benzol und Xylol ziemlich leicht, in heissem Wasser hingegen sehr schwer löslich. Um es von den mitgebildeten Verunreinigungen zu trennen, wurde es zuerst mit sehr viel Wasser ausgekocht. Die beim Erkalten sich ausscheidenden krystallinischen Flocken wurden dann noch zwei- bis dreimal aus Benzol umkrystallisiert. Der Körper bildet kleine gelbe Krystallflitter, die beim Erhitzen gegen 175° zusammensintern und zwischen 184 und 185° vollständig klar schmelzen.

Analysen:

1) 0,1790 gr Substanz ergaben 0,3541 gr CO_2 und 0,0601 gr H_2O.
2) 0,1522 gr Substanz gaben bei 14° und 769 mm = 12,3 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{10}O_6N_2$:	
53,79 % C.	53,95 % C.
3,44 % H.	3,75 % H.
9,65 % N.	9,72 % N.

p-o-Dioxy-m-nitroaldehydodiphenylmethan.



Auch p-Oxybenzaldehyd und p-Oxybenzoësäure reagieren auf gleiche Weise mit dem Oxynitrobenzylalkohol, wenn auch weniger glatt, wie Salicylaldehyd und vor allem Salicylsäure. Die Bedingungen, unter denen die Kondensation erfolgt, sind, von geringen Modifikationen abgesehen, dabei im wesentlichen dieselben.

2 gr des Alkohols und 1,5 gr p-Oxybenzaldehyd in 15 gr Eisessig gelöst, werden mit einer gekühlten Mischung aus der gleichen Menge des Verdünnungsmittels und 30 gr konzentrierter Schwefelsäure unter Umschütteln versetzt. Nach zwölfstündigem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur wird im Wasserbade circa 5 Minuten erhitzt und nach dem Erkalten mit sehr viel Wasser verdünnt. Nach mehreren Stunden scheiden sich die Einwirkungsprodukte wieder in zwei ziemlich deutlich erkennbaren Schichten ab. Oben auf schwimmt eine dunkler gefärbte, harzige Masse, die zum grossen Teil durch Abschöpfen entfernt werden kann, und darunter befinden sich hellgelbe, voluminöse Flocken. Eine vollständige Trennung war nach dem Absaugen und Trocknen durch fraktioniertes Ausfällen aus alkoholischer Lösung ermöglicht. Beim Erwärmen mit gewöhnlichem Alkohol wurde leicht fast

alles ohne grossen Rückstand aufgenommen und die heisse Flüssigkeit dann mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt. Nach 1 bis 2 Tagen hatten sich die harzigen Verunreinigungen als grünlichgelbe schmierige Massen abgesetzt. Die klare filtrierte Mutterlauge wurde wieder in viel Wasser gegossen, woraus dann gleich der ziemlich reine Körper als gelbes, amorphes Pulver erhalten wurde. Dasselbe konnte durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Benzol auf den konstanten Schmelzpunkt 205° gebracht werden und bildet dann gelbe, flittrige Krystallblättchen. In Alkohol sind dieselben sehr leicht, schwerer in Benzol und Xylol und nur sehr wenig in Petroläther, Ligroin und heissem Wasser löslich. Die Ausbeuten betrugen im günstigsten Falle nur ungefähr 30 % der Theorie.

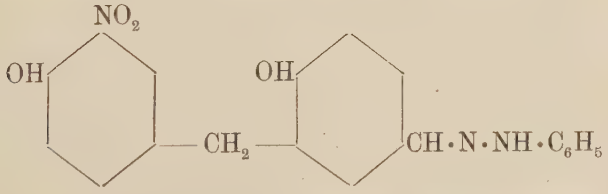
Analysen:

1) 0,1212 gr Substanz ergaben 0,2750 gr CO_2 und 0,0492 gr H_2O.

2) 0,1254 gr Substanz gaben bei 14° und 769 mm = 5,5 ccm N.

Berechnet: für $C_{14}H_{11}O_5N$:	Gefunden:
61,53 % C.	61,88 % C.
4,02 % H.	4,54 % H.
5,12 % N.	5,27 % N.

Phenylhydrazon
des p-o-Dioxy-m-nitroaldehydodiphenylmethans.



Gleiche Gewichtsteile des Aldehyds und salzsauren Phenylhydrazins werden mit 30 ccm Alkohol und 2 gr in

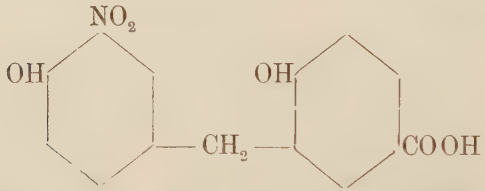
wenig Wasser gelöstem Natriumacetat zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt und dann mit soviel Wasser versetzt, dass die Flüssigkeit noch gerade klar bleibt. Nach längerem Stehen setzt sich das gebildete Derivat als gelbbraunes, amorphes Pulver ab, welches sich an der Luft allmählich noch dunkler färbt. Es wird mehrere Male aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisiert und schmilzt dann bei 165 bis 166° unter Aufschäumen und Zersetzung.

Analyse:

0,1028 gr Substanz gaben bei 15° und 764 mm = 10,0 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{20}H_{17}O_4N_3$:	
11,57 % N.	11,59 % N.

p-Oxy-m-nitrobenzyl-p-Oxybenzoësäure.



p-Oxybenzoësäure und Oxynitrobenzylalkohol wurden in molekularen Mengen = 2 gr + 2,4 gr mit 15 gr Eisessig bis zur Lösung erwärmt, unter Abkühlen mit weiteren 15 gr Eisessig und 30 gr konzentrierter Schwefelsäure gemischt und über Nacht stehen gelassen. Ein kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade genügte dann, die Kondensation zu bewerkstelligen. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit viel Wasser konnte das Reaktionsprodukt als tiefgelbes, amorphes Pulver erhalten werden. Durch öfteres Auskochen mit Wasser wurde nur die Säure gelöst und dadurch von den gebildeten Nebenprodukten getrennt.

Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel und schliesslich aus verdünntem Alkohol zeigte sie unter Zersetzung den Schmelzpunkt 217°.

Der Körper stellt eine sehr voluminöse, mikrokrystallinische Masse dar, von intensiv gelber Färbung. In Alkohol und heissem Wasser ist er ziemlich löslich, jedenfalls sehr viel leichter, als das entsprechende Kondensationsprodukt des Oxynitrobenzylalkohols mit Salicylsäure, er wird aber viel schwerer als dieses von Ligroin, Benzol und Xylol aufgenommen. An reiner Säure wurden circa 70 % der theoretischen Ausbeute erhalten.

Analysen:

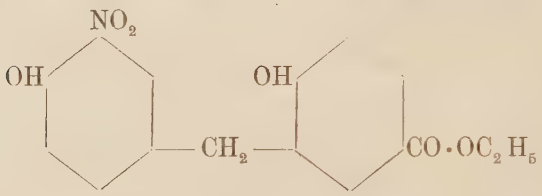
1) 0,1206 gr Substanz ergaben 0,2559 gr CO_2 und 0,0462 gr H_2O.
2) 0,1844 gr Substanz gaben bei 13° und 774 mm = 7,6 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{14}H_{11}O_6N$:	
58,13 % C.	57,87 % C.
3,80 % H.	4,28 % H.
4,84 % N.	4,97 % N.

Versuche, diese Säure, sowie die isomere Ortho-Verbindung durch Oxydation aus den zugehörigen Aldehyden zu gewinnen, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Zunächst wurde ammoniakalische, mit einigen Tropfen Natronlauge versetzte Silberlösung angewendet. Beim längeren Erhitzen wurde letztere zwar stark reduziert, indem sich ein schöner Silberspiegel bildete, bei der weiteren Behandlung aber mit Salzsäure, Ausäthern der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit und schliesslichem Ausziehen des Rückstandes mit grossen Mengen heissen Wassers, resultierten bei mehreren Versuchen stets die unveränderten Aldehyde. Bei der Einwirkung der genau

berechneten Menge Chromsäure in Eisessig-Lösung wurde dieselbe Erfahrung gemacht. Die Oxydation ging jedenfalls weiter und liess sich nicht an dem gewünschten Punkte festhalten. Es bildeten sich dabei zum grössten Teil in Wasser gänzlich unlösliche Produkte und wurden deshalb keine weiteren diesbezüglichen Versuche angestellt.

Äthylester
der p-Oxy-m-nitrobenzyl-p-Oxybenzoësäure.



Die Esterifizierung der Säure geht glatt und quantitativ durch Einleiten von Chlorwasserstoffsäure in die alkoholische Lösung derselben vor sich. Es wurden dazu 3 gr des möglichst reinen Körpers in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst, 4 bis 5 Stunden lang ein starker Strom gut getrockneten Salzsäuregases eingeleitet und zum Schlusse dabei die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade zur Trockne wurde der Rückstand mit Benzol aufgenommen, worin er sich fast vollständig löste. Beim allmählichen Verdunsten schieden sich dann schöne, dunkelgelbe Nadeln des Derivats aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 150 bis 151° schmolzen. In Petroläther und Ligroin ist dieser Äthylester im Gegensatz zu dem der entsprechenden Ortho-Verbindung fast unlöslich.

Analyse:

0,1592 gr Substanz ergaben 0,3524 gr CO_2 und 0,0678 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{15}O_6N$:	
60,56 % C.	60,37 % C.
4,73 % H.	4,76 % H.

Versuche, den p-Oxy-m-nitrobenzylalkohol mit Phenol und substituierten Phenolen etc. zu kondensieren.

Ausser mit den oben erwähnten Nitrophenolen, Oxyaldehyden und Oxybenzoësäuren wurden auch noch zahlreiche Kondensationsversuche unter denselben oder ähnlichen Bedingungen mit anderen Phenolabkömmlingen gemacht, so vor allem mit Phenol selbst, mit Saligenin, mit α- und β-Naphtol und mit Alizarin. Es gelang aber nicht, die Reaktionsprodukte zu isolieren resp. überhaupt eine Einwirkung zu erzielen, trotzdem unter den verschiedensten Modifikationen gearbeitet wurde. Unter anderem wurden auch Chlorzink und Phosphorpentoxyd als wasserentziehende Mittel benutzt. In den meisten Fällen war zwar anscheinend eine Kondensation vor sich gegangen, doch hinterblieben entweder wie beim Phenol total schmierige oder, wie bei den beiden Naphtolen und dem Saligenin, harzige, bei geringer Erwärmung erweichende Massen, die sich auch beim Behandeln mit Lösungsmitteln auf keine Weise zur Krystallisation bringen liessen. Mit Alizarin hatte überhaupt keine Reaktion stattgefunden.

In der gleichen Weise wurden auch mit Dimethylanilin verschiedene Versuche angestellt. Dabei wurde die Beobachtung gemacht, dass sich bei stundenlangem Erhitzen einer Lösung desselben mit der berechneten Menge Oxynitrobenzylalkohol in Eisessig bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure ein gelbes, amorphes unlösliches Kondensationsprodukt ausschied, welches aber unmöglich durch die Einwirkung des Dimethylanilins

entstanden sein konnte, da es sonst basischen Charakter zeigen und sich deshalb in den Säuren hätte lösen müssen. Beim Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren schied sich auch die unveränderte Base wieder aus. Der Alkohol hatte sich also mit sich selbst kondensiert. Die Versuche wurden deshalb in folgender Weise wiederholt:

2 gr des p-Oxy-m-nitrobenzylalkohols in 40 gr Eisessig gelöst, wurden mit ebenso viel konzentrierter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade acht Stunden lang gelinde erwärmt. Sofort begann die Ausscheidung eines gelben Körpers, und schliesslich bestand das Ganze aus einer breiigen Masse, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser sehr bald schöne, gelbe Flocken ausschieden, die dann abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet wurden. Die abfiltrierte saure Flüssigkeit war fast vollkommen farblos, ein Zeichen, dass sie keinen unveränderten Alkohol mehr enthielt.

Die ausserordentliche Schwerlöslichkeit des Reaktionsproduktes in den meisten Lösungsmitteln setzte einer Reindarstellung sehr grosse Schwierigkeiten entgegen. Es wurde nacheinander mit sehr viel absolutem Alkohol, Benzol und Xylol ausgekocht, die erhaltenen amorphen Produkte zum Teil noch zweimal aus grossen Mengen Eisessig umkrystallisiert und dann ebenso wie der gänzlich unlösliche Rückstand analysiert. Trotz zahlreicher Kohlenwasserstoff- und Stickstoffbestimmungen war es aber nicht möglich, einen sicheren Schluss auf die Zusammensetzung des neuen Körpers zu ziehen, da die Resultate keine genaue Übereinstimmung zeigten. Die Wahrscheinlichkeit lag aber nahe, dass aus zwei Molekülen Alkohol zwei Moleküle Wasser ausgetreten waren unter Bildung eines Hydroanthracen- oder Anthracenderivats[1] und gleichzeitigem Eintritt zweier Acetylreste in die Benzolkerne. Die Verbrennungen

[1] Siehe Einleitung.

würden dann auf eine solche Verbindung annähernd stimmen, obschon sie andererseits doch soweit verschieden von einander waren, dass sie keinen ganz sicheren Anhalt boten. Die Schmelzpunkte der verschiedenen Auszüge waren ebenfalls sehr ungenau und differierten von 130 bis 200 °, bezw. trat beim Erhitzen des vollkommen unlöslichen Teils auf 300 ° völlige Verkohlung ohne vorheriges Schmelzen ein.

Von weiteren Versuchen in dieser Richtung musste daher vorläufig abgesehen werden.

Vorliegende Arbeit wurde von mir im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. R. Stoermer, für die stets freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.